

530718

10/530718

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033751 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 16/30,  
16/40, C04B 41/50, B23B 27/14, C23C 30/00(74) Anwalt: VOMBERG, Friedhelm; Schulstrasse 8, 42653  
Solingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003228

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. September 2003 (26.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 635.1 7. Oktober 2002 (07.10.2002) DE  
102 51 404.6 5. November 2002 (05.11.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): KENNAME TAL WIDIA GMBH & CO. KG  
[DE/DE]; Münchener Strasse 125-127, 45145 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SOTTKE, Volk-  
mar [DE/DE]; Holzstrasse 182, 45479 Mülheim (DE).  
WESTPHAL, Hartmut [DE/DE]; Schulstrasse 16, 36466  
Dermbach/Rhön (DE). VAN DEN BERG, Hendrikus  
[NL/NL]; Ligusterpad 41, NL-5925 BT Venlo-Blerick  
(NL).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a composite material consisting of a base body with a multilayered coating, containing at least one multiphase layer of aluminum oxide, zirconium and/or hafnium and titanium and a single-phase layer made of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and/or HfO<sub>2</sub>.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung, die mindestens eine mehrphasige Schicht aus Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums, und des Titans und eine einphasige Schicht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder HfO<sub>2</sub> enthält.

WO 2004/033751 A1

## Verbundwerkstoff

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung. Solche Verbundkörper werden beispielsweise als Schneideinsätze für Zerspanungszwecke, nämlich zum Drehen, Fräsen oder Bohren eingesetzt. Die Grundkörper, auf denen die Beschichtung mittels einer physikalischen oder chemischen Aufdampfverfahrens (PVD oder CVD) aufgetragen wird, können aus Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik bestehen.

Bereits in der DE 27 36 982 A1 wird eine Verschleißschuttschicht für Formteile, insbesondere für Werkzeuge, bestehend aus einem Formkörper, vorzugsweise aus Hartmetall und einer oder mehreren Oberflächenschichten beschrieben, wovon mindestens eine Schutzschicht aus einer keramischen Matrix besteht, in die ein weiteres Material eingelagert ist. Die keramische Matrix und das eingelagerte Material besitzen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten, so dass die Schutzschicht von feinen Mikrorissen durchzogen ist. Als Einlagerungsmaterial in eine keramische Matrix aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird unstabilisiertes und/oder teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  vorgeschlagen. Zur Herstellung einer solchen Schicht nach dem CVD-Verfahren werden  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in die Gasphase zur Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{ZrCl}_4$  und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zur Bildung von  $\text{ZrO}_2$  in einen Reaktionsbehälter bei  $1100^\circ\text{C}$  eingelassen. Durch den Dichteunterschied zwischen der oberhalb einer Umwandlungstemperatur von etwa  $1100^\circ\text{C}$  beständigen tetragonalen und der unterhalb von etwa  $1100^\circ\text{C}$  beständigen monoklinen Modifikation des  $\text{ZrO}_2$  ist bei einer entsprechenden Phasenumwandlung eine erhebliche Volumenänderung des eingelagerten  $\text{ZrO}_2$  gegeben. Hieraus folgt, dass mit zunehmendem Volumenanteil des  $\text{ZrO}_2$  gleichzeitig die Mikrorissdichte in der abgeschiedenen keramischen Schicht erhöht wird.

In der DE 28 25 009 C2 wird ein Hartmetallkörper mit einer dünnen verschleißfesten Oberflächenschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschrieben, dass ganz oder zu wenigstens 85% aus der  $\kappa$ -Modifikation besteht, wobei ein gegebenenfalls aus der  $\alpha$ -Modifikation bestehender Rest auf der Oberfläche Bereiche bzw. Flecke mit einer Größe von höchstens

10µm bildet. Die Aluminiumoxidschicht kann zusätzlich Zusätze an Titan, Zirkonium, und/oder Hafnium enthalten. Zur Erstellung dieser keramischen Schicht mittels des CVD-Verfahrens werden der Gasmischung neben  $H_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $CO_2$  und  $CO$  noch geringe Mengen von 0,03 bis 0,5%  $TiCl_4$  zugesetzt. Dieser Zusatz dient jedoch ausschließlich oder beinahe ausschließlich zur Bildung der  $\kappa-Al_2O_3$ -Phase.

Ein weiteres CVD-Verfahren zur Abscheidung von  $Al_2O_3$  und/oder  $ZrO_2$  unter Verwendung von einem zusätzlichen Reagenz, wie Schwefelwasserstoff, wird in der EP 0 523 021 B1 beschrieben.

Die DE 195 18 927 A1 beschreibt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bestehend aus einem Sinterkarbid- oder Keramiksubstrat mit einem verschleißfesten Verbundkeramiküberzug, der zwei unterschiedliche Metalloxidphasen, z. B. aus  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$ , sowie außerdem ein Dotierungsmittel aufweist, dass aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut oder Verbindungen der genannten Elemente ausgewählt ist. Zur Herstellung dieser zweiphasigen Schicht nach einem CVD-Verfahren werden beispielsweise  $AlCl_3$  und  $ZrCl_4$ ,  $CO_2$  mit  $H_2$  als Trägergas neben einem  $H_2S$ -Gas bei einer Temperatur von etwa 700 bis 1250°C und einem Druck von 133 Pa bis zum Umgebungsdruck über den Substratkörper geleitet, wobei sich die zweiphasige Schicht mit dem Dotierungsmittel abscheidet.

Die EP 0 786 536 A1 beschreibt einen beschichteten Hartmetallkörper mit einer 3 bis 20µm dicken Aluminiumoxidschicht, die mittels CVD und/oder PVD abgeschieden worden ist und die 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Chlor enthalten soll. Fakultativ können in dieser Schicht 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Zr und/oder Hf sowie 1,5 bis 15 Gewichtsprozent Ti enthalten sein.

Die EP 0 162 656 A2 beschreibt eine Viellagenbeschichtung auf einem Hartmetall-Substratkörper mit einer inneren Schicht, die aus wenigstens einem Karbid, Nitrid, Carbonitrid, Carboxinitrid, Oxinitrid, Bornitrid oder Borcarbonitrid des Titans und einer äußeren Viellagenschicht mit einer Gesamtdicke von 5 bis 20µm besteht und

mit einer äußeren Schicht aus einer Mehrzahl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mit einer jeweiligen Dicke von 0,01 bis  $2\mu\text{m}$ , von denen jede aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film besteht, in dem Titanoxid gelöst oder zumindest 30 Volumenprozent des Titanoxids koexistent sind. Die Lagen sind durch Zwischenschichten einer jeweiligen Dicke von 0,01 bis  $2\mu\text{m}$  getrennt, die jeweils aus  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiCNO}$ ,  $\text{TiNO}$ , Titan-Oxiden,  $\text{Ti(B, N)}$ ,  $\text{Ti(B, N, C)}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$  und  $\text{AlON}$  bestehen.

In der WO 00/17 416 wird ein Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper beschrieben, auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine  $0,5\mu\text{m}$  bis  $25\mu\text{m}$  dicke Schicht, vorzugsweise die äußerste, eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und eine aus  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{HfO}_2$  bestehende Phase sowie eine dritte feindispersive Phase enthält, die aus einem Oxid, Oxidcarbide, Oxinitrid oder Oxicarbonitrid des Titans besteht. Der Anteil der dritten Phase an der Gesamtmenge dieser Schicht beträgt 0,2 bis 5 mol-Prozent. Zur Herstellung einer solchen dreiphasigen Schicht wird ein CVD-Verfahren mit Abscheidetemperaturen zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  gewählt, bei dem die für die Abscheidung notwendigen Gase Chloride des Al, Zr, Hf, ferner  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2$  oder Inertgase unter Drücken von 10 bis 100.000 Pa enthält. Das beispielsweise als dritte Phase eingelagerte  $\text{TiO}_x$  hat einen positiven Effekt auf die Wachstumsgeschwindigkeit und auf die Partikelgröße der Aluminium- und Zirkonium- oder Hafniumoxide. Vorzugsweise wird eine Beschichtungstemperatur von  $960^\circ\text{C}$  gewählt, bei der das  $\text{ZrO}_2$  in der monoklinen Form vorliegt. Aus der genannten Druckschrift sind auch Hartmetall-Substratkörper bekannt, die eine Schichtfolge  $\text{TiN-Ti(C, N)}$  und die genannte dreiphasige Schicht aufweisen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Verbundkörper anzugeben, der beim Zerspanungseinsatz höhere Schneidleistungen sowie längere Standzeiten liefert. Hohe Schneidleistungen sind insbesondere durch die gewünscht hohen Schnittgeschwindigkeiten als auch die Dicke des abgetragenen Spanes bestimmt. Wo es möglich ist, sollen solche Schneideinsätze im sogenannten trockenen Schnitt verwendet werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 gelöst. Weiterentwicklungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, auf einem Grundkörper mindestens eine mehrphasige Schicht aus den Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums und des Titans (als dreiphasige Schicht) und eine einphasige Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  zu verwenden. In der Beschichtung liegt somit mindestens eine mehrphasige Oxid-Schicht sowie mindestens eine einphasige Oxid-Schicht vor. Die mehrphasige Schicht kann neben den genannten drei Oxid-Bestandteilen zusätzlich noch  $\text{MgO}$  und die einphasige Schicht zusätzlich Titanoxid-Anteile  $< 1\%$  enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung liegen jedoch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen vor, von denen jede aus der genannten mehrphasigen Schicht aus Oxiden des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht. Vorzugsweise liegen mindestens drei dreiphasige oder vierphasige Oxid-Schichten vor, zwischen denen jeweils eine einphasige Oxid-Schicht angeordnet ist und wobei die einphasige Oxid-Schicht auch die äußere Deckschicht bildet. Diese Schichten weisen ein feinkörniges Gefüge und eine gleichmäßige Phasenverteilung auf und besitzen eine hohe Wärmeisolation.

Der Grundkörper kann auch einem Hartmetall, einem Cermet aus Stahl oder einem keramischen Werkstoff bestehen.

Zwischen dem Substrat-Körper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, ist mindestens eine Schicht aus einem Carbonitrid des Titans, Hafniums oder Zirkoniums angeordnet. Diese Deckschicht besitzt eine Dicke zwischen 1 bis  $15\mu\text{m}$ , insbesondere von 3 bis  $8\mu\text{m}$ .

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist es jedoch ebenso möglich, zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise, nämlich bei einer mehrlagigen Schichtfolge einer mehrphasigen Oxid-Schicht

und einer einphasigen Oxid-Schicht, zwischen jeder der genannten Schichten eine oder mehrere Zwischenschichten aus Titan-, Hafnium- oder Zirkoncarbonitrid anzuordnen. Diese Zwischenschichten haben vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,2 bis 3  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 2  $\mu\text{m}$ .

Die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten liegt bevorzugt zwischen 6 und 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere bei 10  $\mu\text{m}$ . Die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht beträgt 2 bis 6  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 4  $\mu\text{m}$  und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3  $\mu\text{m}$ .

Die mehrlagige Beschichtung wird nach einem CVD-Verfahren hergestellt, wie es prinzipiell aus der WO 00/17 416 bzw. als sogenanntes Mitteltemperatur-CVD-Verfahren bekannt ist.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann zur Beseitigung bestehender Zugspannungen oder zur Erhöhung von Druckspannungen der Verbundkörper einer abschließenden Strahlmittelbehandlung ausgesetzt worden sein, wobei vorzugsweise das Strahlmittel aus einem Hartmetallgranulat besteht, das zumindest im wesentlichen eine rundliche Korngestalt und einen maximalen Durchmesser von 150  $\mu\text{m}$ , weiterhin vorzugsweise von maximal 100  $\mu\text{m}$  aufweist.

Weitere Vorteile der Erfindung werden anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben. Es zeigen

Fig. 1-3 jeweils Diagramme, die Auskunft über die verbesserte Standzeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes im Zerspanungseinsatz im Vergleich zum Stand der Technik liefern.

Untersuchungsobjekt war in allen drei Fällen ein Schneideinsatz des Typs CNMG120412-5. In allen drei Fällen bestand der Substratkörper aus einem Hartme-

tallwerkstoff (THM), der jedoch unterschiedlich beschichtet war. In einer ersten Versuchsreihe ist ein Werkstück aus Grauguss mit einer Schneidgeschwindigkeit von 450 m/min mit einer Schnitttiefe von 2,5 mm und einem Vorschub von 0,315 mm/Umdrehung bearbeitet worden. Der erste Schneidkörper bestand aus einem Hartmetallgrundkörper, der mit einer zweilagigen Schicht aus TiCN und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (als Außenschicht) beschichtet war. Die erreichte Standzeit lag unter 2 Min. Eine deutlich verbesserte Standzeit ergab sich bei einer zweilagigen Schicht, bei der auf einer TiCN-Deckschicht eine dreiphasige Oxid-Schicht gemäß WO 00/17 416 aufgetragen war, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$ .

Eine nochmalige deutliche Standzeitverbesserung konnte jedoch mit einem Schneideinsatz erreicht werden, der eine substratkörpernahe TiCN-Schicht sowie eine sechslagige Außenschicht besaß, die aus jeweils drei Einzellagen aus einer dreiphasigen Oxid-Schicht und einer einphasigen  $\text{ZrO}_2$ -Schicht bestanden.

In einem zweiten Versuch ist ein Graugusswerkstück mit extrem rauher Oberfläche durch Drehen behandelt worden, wobei im Vergleich zu dem voran geschilderten Versuch lediglich die Schneidgeschwindigkeit auf 200 m/min gesenkt worden ist. Aufgrund dieser Schnittgeschwindigkeiten ergaben sich Standzeiten von 6 Min für Schneideinsätze mit einer TiCN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung, von ca. 7. Min für Schneideinsätze mit einer TiCN- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$ -Beschichtung und eine Standzeit von 9 Min für einen Schneideinsatz mit der erfindungsgemäßen Beschichtung, bei der im Unterschied zur vorbeschriebenen Version jedoch ein dreifacher Wechsel aus einer dreiphasigen Oxid-Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$  und der einphasigen Oxid-Schicht aus  $\text{HfO}_2$  vorhanden war.

Die vorstehend behandelten Schneidversuche sind im sogenannten trockenen Schnitt durchgeführt worden.

Wie Fig. 3 zeigt, lassen sich jedoch bei Verwendung eines Kühlschmierstoffes ebenfalls erhöhte Standzeiten erzielen. Bei dem Drehen von Grauguss mit einer

Schnittgeschwindigkeit von 450 m/min, einer Schneidtiefe von 2,5mm, einem Vorschub von 0,315mm/Umdrehung betrug die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung ca. 4,5 Min., die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer Beschichtung gemäß WO 00/17 416 ca. 6,5 Min., wohingegen die erfindungsgemäßen Beschichtungen Standzeiten von 10 bzw. 12,5 Min. erzielen ließen. Insbesondere bei Verwendung von HfO<sub>2</sub> als einphasige Oxid-Schicht konnte gegenüber der bereits verbesserten Standzeit bei Verwendung von ZrO<sub>2</sub> als einphasige Oxid-Schicht eine nochmalige deutliche Steigerung erzielt werden. Alle Beschichtungen sind im sogenannten CVD-MT (Mitteltemperatur)-Verfahren unter den selben Verfahrensbedingungen aufgetragen worden.



### Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung, die mindestens eine mehrphasige Schicht aus Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums, und des Titans und eine einphasige Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  enthält.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrphasige Schicht zusätzlich MgO-Anteile und/oder die einphasige Schicht zusätzlich Titanoxid-Anteile < 1 % aufweist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen, von denen jede aus einer mehrphasigen Schicht aus Oxiden des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper aus einem Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik besteht.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substratkörper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, mindestens eine Schicht aus TiCN, HfCN oder ZrCN angeordnet ist, die weiterhin vorzugsweise eine Dicke von 1 bis  $15\mu\text{m}$ , insbesondere von 3 bis  $8\mu\text{m}$  aufweist.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise jeweils zwischen den genannten Schichten, eine oder

mehrere Zwischenschichten aus TiCN, HfCN oder ZrCN angeordnet ist/sind, von denen jede vorzugsweise zwischen  $0,2\mu\text{m}$  bis  $3\mu\text{m}$ , insbesondere  $2\mu\text{m}$  dick ist.

7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten  $6\mu\text{m}$  bis  $20\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $10\mu\text{m}$  beträgt, wobei weiterhin vorzugsweise die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht 2 bis  $6\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $4\mu\text{m}$  und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis  $5\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $3\mu\text{m}$  beträgt.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Beschichtung mittels CVD hergestellt worden ist.
9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff einer abschließenden Trockenstrahlbehandlung unter Verwendung eines körnigen Strahlmittels unterzogen worden ist, das aus einem Hartmetallgranulat besteht und zumindest im wesentlichen eine rundliche Korngestalt mit einem maximalen Durchmesser von  $150\mu\text{m}$ , vorzugsweise von maximal  $100\mu\text{m}$  aufweist.

1 / 3

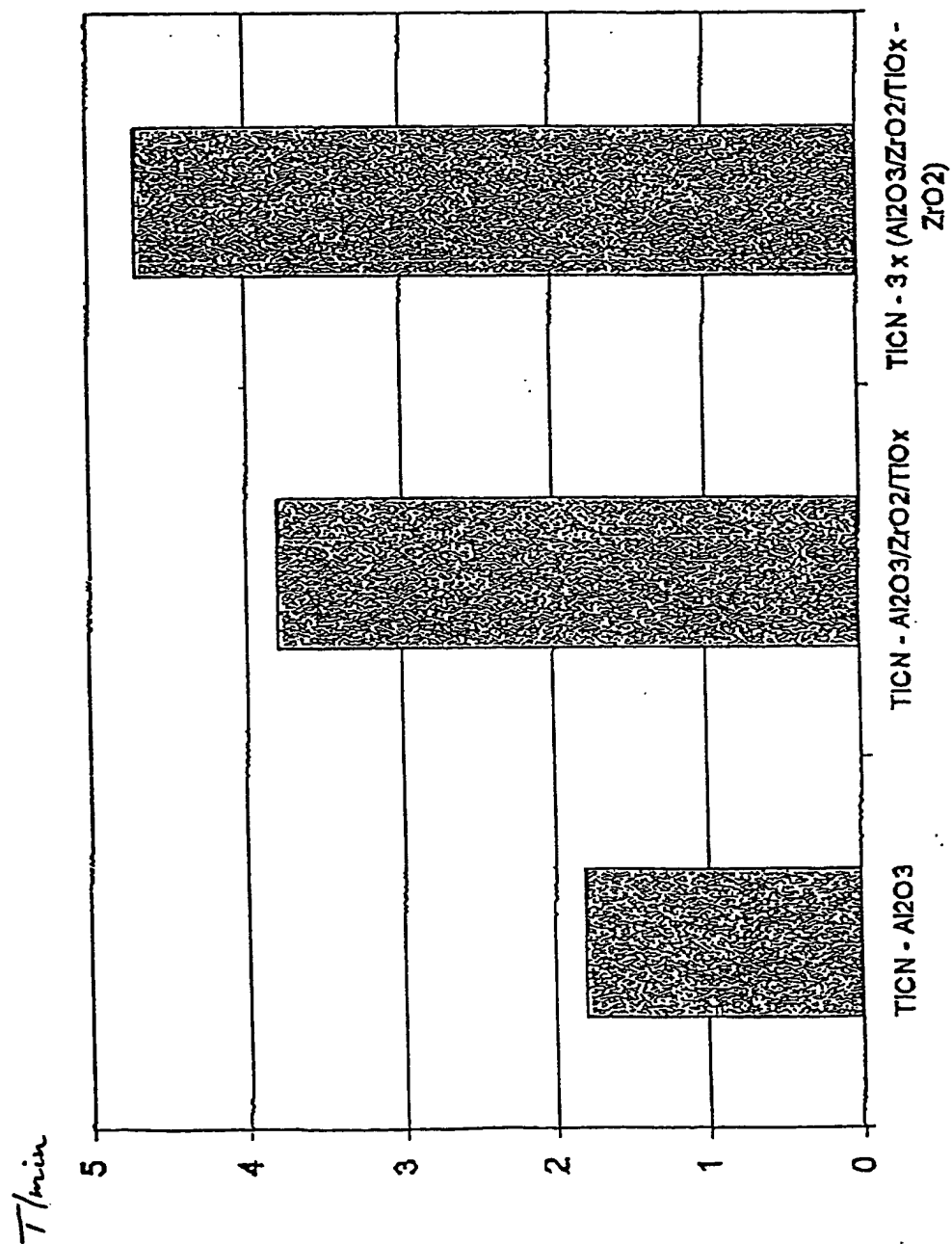


FIG. 1

Best Available Copy

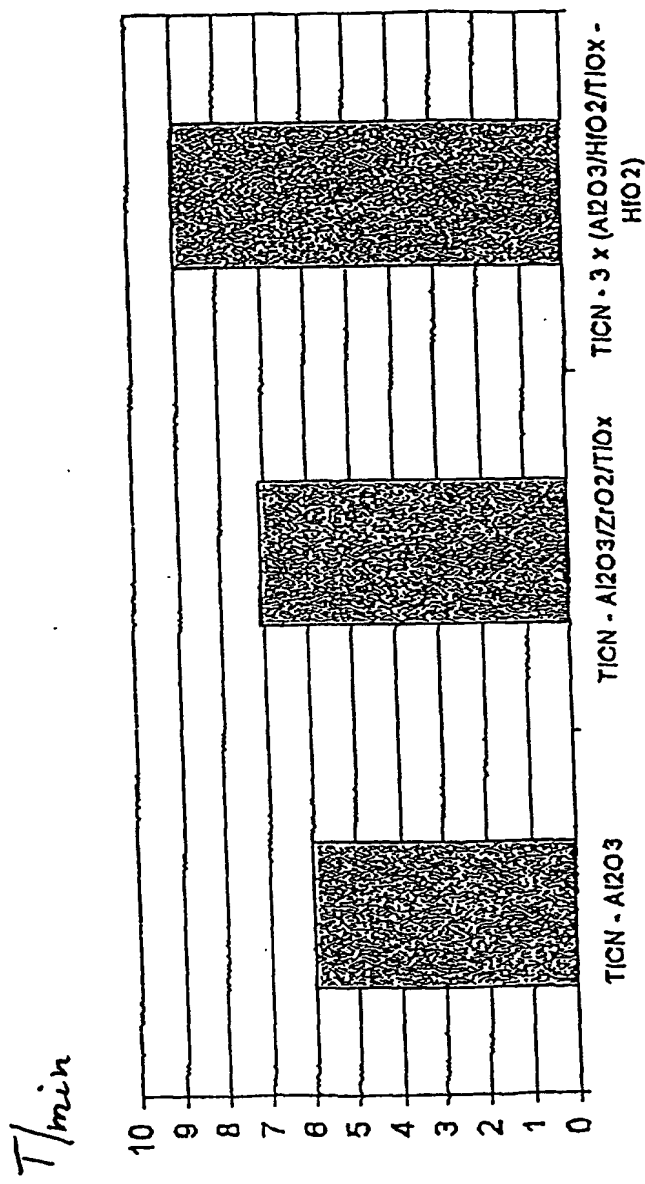


FIG. 2

3 / 3

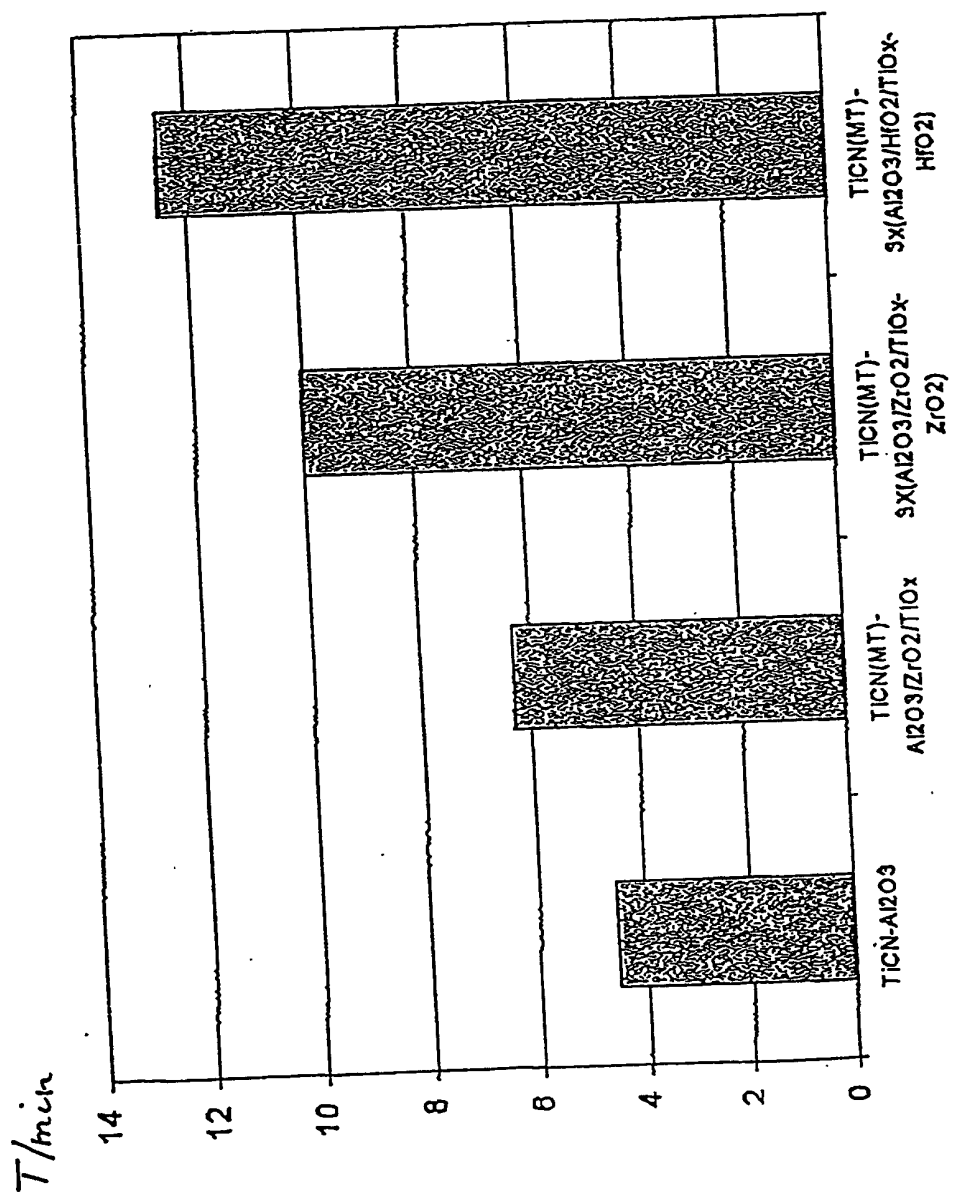


FIG. 3

Best Available Copy

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/D/03228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C23C16/30 C23C16/40 C04B41/50 B23B27/14 C23C30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C C04B B23B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
|------------|--|-----------------------|

|   |  |         |
|---|--|---------|
| Y | DE 199 42 303 A (WIDIA GMBH)<br>30 March 2000 (2000-03-30)<br>cited in the application<br>page 2, line 41 - page 3, line 58<br>page 5, lines 13-15 | 1,3-8   |
| X |  | 1,4,7,8 |
| Y | EP 1 103 635 A (SANDVIK AB)<br>30 May 2001 (2001-05-30)<br>page 3, lines 24-54; claims 1-5   | 1,3-8   |
| Y | EP 0 408 535 A (SECO TOOLS AB)<br>16 January 1991 (1991-01-16)<br>page 4, column 6, line 39 - page 5, column<br>7, line 38; claims 1-20            | 1,3-8   |
|   | -----<br>-/--  |         |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2004

Date of mailing of the international search report

06/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/DK/96/03228

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | DE 28 25 009 A (SANDVIK AB)<br>14 December 1978 (1978-12-14)<br>cited in the application<br>page 14, lines 14-20; claims 5,6<br>-----   | 1,3-8                 |
| A          | DE 195 18 927 A (VALENITE INC)<br>25 January 1996 (1996-01-25)<br>cited in the application<br>page 3, lines 9-16<br>page 5, lines 15-33<br>page 9, lines 14-27<br>page 9, line 61 - page 10, line 13<br>----- | 1-8                   |
| A          | DE 22 33 700 A (BATTELLE MEMORIAL<br>INSTITUTE) 25 January 1973 (1973-01-25)<br>page 5, line 26 - page 6, line 18<br>-----  | 2,4,8                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/03228

| Patent document cited in search report |   | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date   |
|--|---|------------------|---|--|
| DE 19942303                            | A | 30-03-2000       | DE 19942303 A1<br>AT 227361 T<br>WO 0017416 A1<br>DE 59903347 D1<br>EP 1115905 A1<br>ES 2182592 T3<br>JP 2002526654 T<br>US 6660371 B1  | 30-03-2000<br>15-11-2002<br>30-03-2000<br>12-12-2002<br>18-07-2001<br>01-03-2003<br>20-08-2002<br>09-12-2003   |
| EP 1103635                             | A | 30-05-2001       | SE 519903 C2<br>SE 519896 C2<br>EP 1103635 A2<br>JP 2001205505 A<br>SE 9904274 A<br>US 6632514 B1<br>SE 0000667 A   | 22-04-2003<br>22-04-2003<br>30-05-2001<br>31-07-2001<br>26-05-2001<br>14-10-2003<br>30-08-2001   |
| EP 0408535                             | A | 16-01-1991       | AT 103996 T<br>DE 69007885 D1<br>DE 69007885 T2<br>EP 0408535 A1<br>JP 2648526 B2<br>JP 3138368 A<br>US 5137774 A<br>US 5162147 A   | 15-04-1994<br>11-05-1994<br>28-07-1994<br>16-01-1991<br>03-09-1997<br>12-06-1991<br>11-08-1992<br>10-11-1992   |
| DE 2825009                             | A | 14-12-1978       | SE 406090 B<br>AT 366721 B<br>AT 419778 A<br>BR 7803700 A<br>CA 1133524 A1<br>CH 640274 A5<br>DE 2825009 A1<br>ES 470609 A1<br>FR 2393852 A1<br>GB 2006727 A , B<br>IT 1096522 B<br>JP 1368054 C<br>JP 54010314 A<br>JP 61015149 B<br>MX 149305 A<br>SE 7706706 A<br>US RE31526 E<br>US 4180400 A | 22-01-1979<br>10-05-1982<br>15-11-1979<br>13-03-1979<br>12-10-1982<br>30-12-1983<br>14-12-1978<br>01-10-1979<br>05-01-1979<br>10-05-1979<br>26-08-1985<br>11-03-1987<br>25-01-1979<br>22-04-1986<br>14-10-1983<br>10-12-1978<br>28-02-1984<br>25-12-1979 |
| DE 19518927                            | A | 25-01-1996       | CA 2149567 A1<br>DE 19518927 A1<br>JP 8092743 A<br>US 5827570 A   | 01-12-1995<br>25-01-1996<br>09-04-1996<br>27-10-1998   |
| DE 2233700                             | A | 25-01-1973       | CH 540990 A<br>DE 2233700 C2<br>DE 2233700 A1<br>FR 2144824 A1<br>GB 1408193 A<br>IT 964465 B<br>JP 52043188 B<br>SE 381288 B   | 31-08-1973<br>24-05-1989<br>25-01-1973<br>16-02-1973<br>01-10-1975<br>21-01-1974<br>28-10-1977<br>01-12-1975   |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/03228

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|

|            |   |              |            |
|------------|---|--------------|------------|
| DE 2233700 | A | SE 421712 B  | 25-01-1982 |
|            |   | SE 8008832 A | 16-12-1980 |
|            |   | US 3836392 A | 17-09-1974 |

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/ 3/03228

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/30 C23C16/40 C04B41/50 B23B27/14 C23C30/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C C04B B23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | DE 199 42 303 A (WIDIA GMBH)<br>30. März 2000 (2000-03-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 2, Zeile 41 - Seite 3, Zeile 58                | 1, 3-8             |
| X          | Seite 5, Zeilen 13-15  | 1, 4, 7, 8         |
| Y          | EP 1 103 635 A (SANDVIK AB)<br>30. Mai 2001 (2001-05-30)<br>Seite 3, Zeilen 24-54; Ansprüche 1-5   | 1, 3-8             |
| Y          | EP 0 408 535 A (SECO TOOLS AB)<br>16. Januar 1991 (1991-01-16)<br>Seite 4, Spalte 6, Zeile 39 - Seite 5,<br>Spalte 7, Zeile 38; Ansprüche 1-20 | 1, 3-8             |
|            | -----<br>-/-   |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, T

# INTERNATIONALER FÖRSCHERBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/D/03228

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A         | DE 28 25 009 A (SANDVIK AB)<br>14. Dezember 1978 (1978-12-14)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 14, Zeilen 14-20; Ansprüche 5,6<br>-----   | 1,3-8              |
| A         | DE 195 18 927 A (VALENITE INC)<br>25. Januar 1996 (1996-01-25)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 3, Zeilen 9-16<br>Seite 5, Zeilen 15-33<br>Seite 9, Zeilen 14-27<br>Seite 9, Zeile 61 - Seite 10, Zeile 13<br>----- | 1-8                |
| A         | DE 22 33 700 A (BATTELLE MEMORIAL<br>INSTITUTE) 25. Januar 1973 (1973-01-25)<br>Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 18<br>-----  | 2,4,8              |

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internat. Patentzeichen

PCT/ISA/210/3/03228

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19942303 A                                      | 30-03-2000                    | DE 19942303 A1                    | 30-03-2000                    |
|  |                               | AT 227361 T                       | 15-11-2002                    |
|  |                               | WO 0017416 A1                     | 30-03-2000                    |
|  |                               | DE 59903347 D1                    | 12-12-2002                    |
|  |                               | EP 1115905 A1                     | 18-07-2001                    |
|  |                               | ES 2182592 T3                     | 01-03-2003                    |
|  |                               | JP 2002526654 T                   | 20-08-2002                    |
|  |                               | US 6660371 B1                     | 09-12-2003                    |
| EP 1103635 A                                       | 30-05-2001                    | SE 519903 C2                      | 22-04-2003                    |
|  |                               | SE 519896 C2                      | 22-04-2003                    |
|  |                               | EP 1103635 A2                     | 30-05-2001                    |
|  |                               | JP 2001205505 A                   | 31-07-2001                    |
|  |                               | SE 9904274 A                      | 26-05-2001                    |
|  |                               | US 6632514 B1                     | 14-10-2003                    |
|  |                               | SE 0000667 A                      | 30-08-2001                    |
| EP 0408535 A                                       | 16-01-1991                    | AT 103996 T                       | 15-04-1994                    |
|  |                               | DE 69007885 D1                    | 11-05-1994                    |
|  |                               | DE 69007885 T2                    | 28-07-1994                    |
|  |                               | EP 0408535 A1                     | 16-01-1991                    |
|  |                               | JP 2648526 B2                     | 03-09-1997                    |
|  |                               | JP 3138368 A                      | 12-06-1991                    |
|  |                               | US 5137774 A                      | 11-08-1992                    |
|  |                               | US 5162147 A                      | 10-11-1992                    |
| DE 2825009 A                                       | 14-12-1978                    | SE 406090 B                       | 22-01-1979                    |
|  |                               | AT 366721 B                       | 10-05-1982                    |
|  |                               | AT 419778 A                       | 15-11-1979                    |
|  |                               | BR 7803700 A                      | 13-03-1979                    |
|  |                               | CA 1133524 A1                     | 12-10-1982                    |
|  |                               | CH 640274 A5                      | 30-12-1983                    |
|  |                               | DE 2825009 A1                     | 14-12-1978                    |
|  |                               | ES 470609 A1                      | 01-10-1979                    |
|  |                               | FR 2393852 A1                     | 05-01-1979                    |
|  |                               | GB 2006727 A ,B                   | 10-05-1979                    |
|  |                               | IT 1096522 B                      | 26-08-1985                    |
|  |                               | JP 1368054 C                      | 11-03-1987                    |
|  |                               | JP 54010314 A                     | 25-01-1979                    |
|  |                               | JP 61015149 B                     | 22-04-1986                    |
|  |                               | MX 149305 A                       | 14-10-1983                    |
|  |                               | SE 7706706 A                      | 10-12-1978                    |
|  |                               | US RE31526 E                      | 28-02-1984                    |
|  |                               | US 4180400 A                      | 25-12-1979                    |
| DE 19518927 A                                      | 25-01-1996                    | CA 2149567 A1                     | 01-12-1995                    |
|  |                               | DE 19518927 A1                    | 25-01-1996                    |
|  |                               | JP 8092743 A                      | 09-04-1996                    |
|  |                               | US 5827570 A                      | 27-10-1998                    |
| DE 2233700 A                                       | 25-01-1973                    | CH 540990 A                       | 31-08-1973                    |
|  |                               | DE 2233700 C2                     | 24-05-1989                    |
|  |                               | DE 2233700 A1                     | 25-01-1973                    |
|  |                               | FR 2144824 A1                     | 16-02-1973                    |
|  |                               | GB 1408193 A                      | 01-10-1975                    |
|  |                               | IT 964465 B                       | 21-01-1974                    |
|  |                               | JP 52043188 B                     | 28-10-1977                    |
|  |                               | SE 381288 B                       | 01-12-1975                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

## International Kennzeichen

PCT/D 3/03228

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 2233700  | A                             | SE 421712 B                       | 25-01-1982                    |
|   |                               | SE 8008832 A                      | 16-12-1980                    |
|   |                               | US 3836392 A                      | 17-09-1974                    |